

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172498

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl.

C08G 59/62
B29C 45/02
C08L 63/00
// B29K 63:00

(21)Application number : 04-350220

(71)Applicant : DOW CHEM JAPAN LTD

(22)Date of filing : 04.12.1992

(72)Inventor : MURAOKA SOYA
KAMIMURA KOJI

(54) COMPOSITION FOR EPOXY COMPOSITE MATERIAL AND EPOXY COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition excellent in rapid curability, and suitable for resin transfer moldings, comprising an epoxy resin, a Mannich reaction-modified compound as a curing agent, and a fibrous reinforcing material.

CONSTITUTION: The objective composition comprises (A) an epoxy resin such as diglycidyl ether or glycidyl ether, (B) a Mannich reaction-modified compound produced by reacting a cyclic diamine, a monohydric phenol, etc., and (C) a fibrous reinforcing agent such as polyamide fibers or glass fibers. The components A, B and C are used in amounts of 1 equivalent, 0.8-1.2 equivalent and 30-80 wt.%, respectively. The composition is cured at a temperature of 80-100°C for 3-5 min.

AN 1994:702675 HCAPLUS
 DN 121:302675
 OREF 121:55385a,55388a
 ED Entered STN: 24 Dec 1994
 TI Fast-curing epoxy resin compositions and their use for
 composites
 IN Muraoka, Soya; Kamimura, Koji
 PA Dow Chemical Nippon, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-62
 ICS B29C045-02; C08L063-00
 ICI B29K063-00
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 37

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 06172498	A	19940621	JP 1992-350220	19921204
PRAI	JP 1992-350220		19921204		

AB The title comps. for transfer molding contain epoxy resins, Mannich reaction products of cyclic diamines, monohydric phenols, and HCHO as hardeners, and reinforcing fibers. A Mannich reaction product of m-xylenediamine, phenol, and HCHO was mixed with bisphenol A diglycidyl ether at 50° to give a mixture which was cured with 30% UNIFILO 750-450 (fibers) at 80° for 3 min and at 100° for 1 h to give a composite showing bending strength 26.5 kg/mm2 and flexural modulus 962.9 kg/mm2.

ST epoxy resin fiber composite; hardener Mannich base epoxy composite; xylenediamine phenol formaldehyde hardener epoxy; crosslinker Mannich base epoxy

IT Crosslinking agents
 (formaldehyde-phenol-xylenediamine reaction products; in fast-curing epoxy resin composites)

IT Epoxy resins, uses
 RL: USES (Uses)
 (in fast-curing Mannich base hardener-containing comps. for composites)

IT 50-00-0D, Formaldehyde, reaction products with phenol and xylenediamine 108-95-2D, Phenol, reaction products with formaldehyde and xylenediamine 1477-55-0D, m-Xylenediamine, reaction products with formaldehyde and phenol
 RL: USES (Uses)
 (hardeners; in fast-curing epoxy resin comps. for composites)

IT 1675-54-3, Bisphenol A diglycidyl ether
 RL: USES (Uses)
 (in fast-curing Mannich base hardener-containing comps. for composites)

DERWENT-ACC-NO: 1994-238842

DERWENT-WEEK: 199429

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Compsn. for epoxy complex comprises epoxy! resin, curing agent and fibrous reinforcing material.

INVENTOR: KAMIMURA K; MURAOKA S

PATENT-ASSIGNEE: DOW CHEM NIPPON KK[DOWC]

PRIORITY-DATA: 1992JP-350220 (December 4, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

JP 06172498 A

June 21, 1994

JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DESCRIPTOR

APPL-NO

APPL-DATE

JP 06172498A
1992

N/A

1992JP-350220

December 4,

INT-CL-CURRENT:

TYPE

IPC

DATE

CIPP B29C45/02 20060101

CIPS C08G59/62 20060101

CIPS C08L63/00 20060101

CIPN B29K63/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06172498 A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. for epoxy complex comprises (a) epoxy resin contg. (ave) epoxy gp(s) per molecule, (b) curing agent. Mannich-modified cpd. obtd. by reaction of cyclic diamines, monovalent phenols and formaldehydes and (c) fibrous reinforcing material.

Also claimed is an epoxy complex obtd. by moulding the compsn.

ADVANTAGE - Curing time is quite short, roughly 1/6 of conventional curing (e.g. 17 min). Prod. significantly enhances the productivity of epoxy complex using RTM process.

TITLE-TERMS: COMPOSITION EPOXY COMPLEX COMPRISE POLYEPOXIDE RESIN CURE AGENT
FIBRE REINFORCED MATERIAL

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A05-A01B1; A05-B; A05-C; A08-D; A08-D03; A12-S08;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G1570*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D83 F47 7A;

G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D93 F32 F30 R00470

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the epoxy composite obtained from the constituent for epoxy composites which is used especially suitably for resin TORANFA molding (RTM), and which was excellent in fast curability, and its constituent about the constituent for epoxy composites, and epoxy composite.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, as matrix resin of composite, polyester resin, vinyl ester resin, urethane resin, an epoxy resin, etc. are used. However, although polyester resin has the fault that cure shrinkage is large although a cure rate is quick, and vinyl ester resin is excellent in corrosion resistance and workability, there is a fault that it is inferior in physical properties, heat resistance, etc. There is a fault that urethane resin is inferior in heat resistance although a cure rate is quick.

[0003]Since the epoxy resin is excellent in the physical properties of the hardened material, heat resistance, etc., it is the optimal as matrix resin of a composite, and is used in various fields.

[0004]However, although an epoxy resin is fully satisfying about heat resistance, a physical characteristic, etc., cure time is long and there is a problem of being insufficient (too long), about a molding cycle. For example, in the combined combination to bisphenol A type liquid epoxy resin and diethylenetriamine, it is needed for about 20 minutes in 80 ** as cure time. As an industrial commodity, when manufacturing a composite, shortening of an epoxy molding cycle, i.e., shortening of cure time, is very important SUBJECT.

[0005]It aims at shortening of a molding cycle, and high restoration-ization of a fiber reinforced in the publication number No. 281522 [three to], The constituent for epoxy composites containing a polyfunctional N-glycidyl type epoxy resin, the poly glycidyl derivative of

polyhydric aliphatic alcohol, and a specific polyfunctional carboxylic anhydride system hardening agent is indicated. However, in this constituent, it cannot be said about a molding cycle that it is still enough.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]the physical characteristic (flexural strength.) where this invention was made in view of the problem of the conventional technology mentioned above and which was excellent in the epoxy resin It aims at providing the rate of bending flexibility, and the epoxy resin composition for composites which can shorten a cure rate without bending and spoiling chemical property (heat resistance, chemical resistance, etc.), such as a pace of expansion and shock-resistant intensity.

[0007]This invention persons without spoiling the physical characteristic and chemical property of the last composite, About the combination which can shorten cure time, as a result of examining wholeheartedly especially the combination of various epoxy resins and various hardening agents, when a special compound was used as a hardening agent, it found out that the combination which attains the desired end was obtained, and this invention was completed.

[0008]

[Means for Solving the Problem]Epoxy resin in which this invention has more epoxy groups than an average of one per (a) molecule to achieve the above objects;
(b) Provide a constituent for epoxy composites containing MANNIHHI denaturation compound; and the (c) fibrous reinforcing material which are produced by making cyclic diamine, monohydric phenol, and formaldehyde react as a hardening agent, and epoxy composite produced by fabricating this constituent.

[0009]A publicly known epoxy resin usable as an object for composites which has more epoxy groups than one per molecule as an epoxy resin used in this invention is used. As a desirable epoxy resin used here, For example, bisphenol A, the bisphenol K, the bisphenol F. Diglycidyl ether of bisphenols, such as the bisphenol S and bisphenol A D; 1,4-butanediol diglycidyl ether, aliphatic series epoxy resin [, such as glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as 1,6-hexanediol diglycidyl ether,]; -- polyfunctional epoxy resin [, such as phenol novolak type epoxy resin]; -- triglycidyl 4-amino-m-cresol. Aminophenol type epoxy resins, such as tetraglycidyl ether m-xylylene diamine; Phenol glycidyl ether, Monoglycidyl ether; cycloaliphatic epoxy resin of phenols, such as n-butylphenol glycidyl ether, S-butylphenol glycidyl ether, and t-butylphenol glycidyl ether; a mixture of them, etc. are mentioned.

[0010]It is bisphenol A or diglycidyl ether of the bisphenol F, glycidyl ether of polyhydric alcohol, a polyfunctional epoxy resin, and monoglycidyl ether of phenols that can be preferably used among these epoxy resins. These epoxy resins may be used alone, and two or more sorts of resin may be mixed, and they may be used. These epoxy resins may be ordinary

temperature and a liquid, half-solid, and solid any may be sufficient as them.

[0011]A MANNIHHI denaturation compound used as a hardening agent in this invention is obtained by making cyclic diamine, monohydric phenol, and formaldehyde react. In this invention, cyclic diamine means a diamine compound which has an aromatic ring or alicycle of a piece at least. As aromatic diamine used here, a meta-phenylenediamine, meta xylenediamine, diaminodiphenylmethane, etc. are illustrated, for example.

Cyclohexanedimethylenediamine, isophoronediamine, MENSENJI amine, etc. are mentioned as alicyclic diamine. As a phenolic compound used here, phenol, cresol, a xylenol, carvacrol, Timor, naphthol, etc. can be used. Such a MANNIHHI denaturation compound can be prepared by a publicly known method.

[0012]Although the constituent of this invention does not need to blend other hardening agents in particular, it can also use together other publicly known hardening agents according to a case. As such a hardening agent, for example Diethylenetriamine, diaminodiphenylmethane, Amine system hardening agents, such as diaminodiphenyl sulfone and N-aminoethyl piperazine; Phthalic anhydride, Acid anhydrides, such as anhydrous hexahydroxyphthalic acid, anhydrous TORIMETTO acid, a dodeceny succinic anhydride, and a maleic anhydride; phenolic hardening agents, such as imidazole derivatives and phenol novolak resin, etc. are illustrated.

[0013]As for the amount of hardening agent used, 0.8-1.2 Eq is preferred more preferably 0.6-1.4 Eq to an epoxy resin.

[0014]As a fibrous reinforcing material blended in a constituent of this invention, publicly known organic high polymer textiles or a publicly known inorganic fiber is used. As organic high polymer textiles, a polyamide fiber, polyester fiber, polyolefine textiles, an aramid fiber, etc. are mentioned. As an inorganic fiber, carbon fiber, glass fiber, a metal fiber, silicon carbide fiber, an alumina fiber, a processing mineral fiber, etc. are illustrated. These can be used combining a kind or two sorts or more.

[0015]The above fibrous reinforcing materials can be used with various gestalten, for example, a desirable gestalt is chosen if needed [, such as mat state, the shape of textiles, a letter of knitting, a sheet shaped, and tape shape,]. Although content of a fibrous reinforcing material is determined according to the characteristic demanded in a final product, it is usually 30 to 80 % of the weight preferably five to 80% of the weight among the total quantity of a resinous principle and a fiber component.

[0016]In this invention, even if it does not add a hardening accelerator, it has the feature for a very quick cure rate to be obtained. Although it changes with a kind of epoxy resin to blend, the loadings and a kind of hardening agent to blend, its loadings, etc., in an epoxy resin composition for composites of this invention, cure time for 3 to 5 minutes can be preferably attained for 2 to 10 minutes at curing temperature of 80 **.

[0017]In this invention, a little publicly known hardening accelerators can also be blended if needed. As such a hardening agent, imidazole, Lewis acid, a phenolic compound, a sulfur compound, an organic phosphine compound, a tertiary amine, its salt, etc. can be used, for example.

[0018]In a constituent of this invention, a proper quantity of reactive diluent, a release agent, paints, a color, a bulking agent, a softening agent, a modifier, a surface-active agent, a flow regulator, fire retardant, and those mixtures can be added if needed.

[0019]A constituent for epoxy composites of this invention which consists of the above-mentioned combination, It is useful as a matrix of a composite and is fabricated by a publicly known forming process, for example, RTM method, the RIM method, the BMC method, the SMC method, the prepreg method, a filament winding method, the protrusion rod method, the hand lay up method, spray up, etc. A constituent for composites of this invention is especially fabricated effectively by RTM method. In these forming cycles, 50-200 ** of curing temperature is usually 80-100 **, for example.

[0020]Thus, epoxy composite of this invention obtained has good chemical property, such as physical characteristics, such as flexural strength, a rate of bending flexibility, and a bending pace of expansion, and heat resistance, and chemical resistance, and is effectively used as a composite. Therefore, epoxy composite of this invention is suitably used as parts of transport-airplane dexterous parts, such as an airplane and a car, parts of a home electric product, materials for construction, and machinery for construction, and material of sport leisure goods and parts of medical equipment, for example.

[0021]

[Example]Hereafter, this invention is concretely explained based on an example and a comparative example.

[0022]To 300 g of diglycidyl ether (weight per epoxy equivalent: 176-183) of example 1 (base resin) bisphenol A, meta xylenediamine, Stirring mixing of the MANNIHHI denaturation compound 96g produced by making phenol and formaldehyde react was carried out for about 1 minute under a 50 ** heating condition, and the resin mixture was obtained. When the obtained resin mixture was stiffened at 80 **, cure time was very short time of about 3 minutes. When 200 mm around and a 4-mm-thick epoxy resin hardening board were created, the good molded product without a void was obtained by this hardening. This molded product was heated at 100 ** among oven for 1 hour, and postcure was performed.

[0023]Two or more specimens of 10mm x120mm x4mm were created from the board produced by performing it above. About the obtained specimen, flexural strength, the rate of bending flexibility, and the bending pace of expansion were measured according to JIS K-6911. Measurement was performed using strength test machine Instron 4505 (made by Instron). The obtained result is shown in Table 1.

[0024]Except having blended 36 g of diethylenetriamine with 300 g of diglycidyl ether (weight per epoxy equivalent: 176-183) of comparative example 1 (base resin) bisphenol A as a hardening agent, When the resin mixture was obtained and it was made to harden at 80 °C like Example 1, cure time was about 17 minutes. Two or more specimens were created like Example 1, and physical properties were measured like Example 1. The obtained result is shown table 1.

[0025]To 1000 g of diglycidyl ether (weight per epoxy equivalent: 176-183) of example 2 (composite) bisphenol A, meta xylenediamine, Stirring mixing of the MANNIHHI denaturation compound 320g produced by making phenol and formaldehyde react was carried out for about 1 minute under a 50 °C heating condition, and the resin mixture was obtained. 500 mm around and 3-mm-thick epoxy resin composite were created for the obtained resin mixture with RTM method. As curing conditions, it was considered as 30 % of the weight of fiber content for the die temperature of 80 °C, and cure time 3 minutes. As a fiber reinforced, UNIFILO750-450 (made by VETROTEX) was made two-layer, and what was about 3 mm in thickness was used. The obtained composite was heated at 100 °C among oven for 1 hour, and postcure was performed.

[0026]From the composite produced by performing it above, two or more specimens of 100mm x 15mm x 3mm were created, and flexural strength, the rate of bending flexibility, and the bending pace of expansion were measured according to JIS K-7055. Measurement was performed using strength test machine Instron 4505 (made by Instron). The obtained result is shown in Table 1.

[0027]

[Table 1]

table 1 Sex example 1 comparative-example 1 example 2 cure time (minute) -- 3 17 3
flexural strength (kgf/mm²) -- 15.3 11.9 the rate of 26.5 bending flexibility (kgf/mm²) -- 384.4
275.5 bending 962.9 -- pace of expansion (%) 6.2 7.1 3.3[0028]As compared with about 17 minutes (comparative example 1) of elegance, the thing [say / about 1/6] which can be hardened extremely in a short time was checked like Example 1 conventionally [say / on 80 °C and / the constituent of this invention / for about 3 minutes] so that clearly from the result shown in Table 1. And as the hardened material obtained in such a short time was shown in the result of Example 1 (base resin) and Example 2 (composite), it was also checked flexural strength, the rate of bending flexibility, and that bend and elegance and the performance more than equivalent are conventionally obtained in physical characteristics, such as a pace of expansion.

[0029]

[Effect of the Invention]As explained above, the resin composition for epoxy composites of this invention has the advantage that it can harden very quickly as compared with the conventional

constituent, without the hardened material spoiling the original good description of an epoxy resin. Therefore, if the epoxy resin composition of this invention is used, in the manufacturing process of the epoxy composite using RTM method etc., productivity can be improved remarkably.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) A constituent for epoxy composites containing a MANNIHHI denaturation compound and the (c) fibrous reinforcing material which are produced by making cyclic diamine, monohydric phenol, and formaldehyde react from an average of one per molecule as an epoxy resin which has many epoxy groups, and a (b) hardening agent.

[Claim 2]Epoxy composite obtained by fabricating the epoxy resin composition according to claim 1.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172498

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/62	N J F	8416-4 J		
B 2 9 C 45/02		7344-4 F		
C 0 8 L 63/00	N L D	8830-4 J		
// B 2 9 K 63:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-350220	(71)出願人	390033651 ダウ・ケミカル日本株式会社 東京都千代田区内幸町 2 丁目 1 番 4 号
(22)出願日	平成 4 年(1992)12月 4 日	(72)発明者	村岡 崇也 静岡県御殿場市小倉野92の 2 ダウ・ケミカル日本株式会社製品開発研究所内
		(72)発明者	上村 康二 静岡県御殿場市小倉野92の 2 ダウ・ケミカル日本株式会社製品開発研究所内

(54)【発明の名称】 エポキシ複合材用組成物及びエポキシ複合材

(57)【要約】

【目的】本発明は、エポキシ樹脂の優れた物理的特性（曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ伸び率、耐衝撃強度等）及び化学的特性（耐熱性、耐薬品性等）を損なうことなく、硬化速度を短縮できる複合材用エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【構成】本発明は、(a)分子当たり平均1個より多いエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b)硬化剤として、環式ジアミン、一価フェノール及びホルムアルデヒドとを反応させて得られるマンニッヒ変性化合物及び(c)繊維状強化材を含有することを特徴とするエポキシ複合材用組成物、並びにこの組成物から得られるエポキシ複合材を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)分子当り平均1個より多いエポキシ基を有するエポキシ樹脂、

(b)硬化剤として、環式ジアミン、一価フェノール及びホルムアルデヒドとを反応させて得られるマンニヒ変性化合物及び

(c)繊維状強化材を含有することを特徴とするエポキシ複合材用組成物。

【請求項2】請求項1記載のエポキシ樹脂組成物を成形することによって得られるエポキシ複合材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エポキシ複合材用組成物及びエポキシ複合材に関し、特にレジン・トランファ・モールドリング(RTM)に好適に用いられる速硬化性の優れたエポキシ複合材用組成物及びその組成物から得られるエポキシ複合材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、複合材のマトリックス樹脂としては、ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が用いられている。しかし、ポリエステル樹脂は、硬化速度は速いが、硬化収縮が大きいという欠点があり、ビニルエステル樹脂は、耐熱性、作業性に優れているが、物性、耐熱性において劣るという欠点がある。また、ウレタン樹脂は、硬化速度は速いが、耐熱性において劣るという欠点がある。

【0003】エポキシ樹脂は、その硬化物の物性、耐熱性において優れているので、コンポジットのマトリックス樹脂として最適であり、種々の分野で利用されている。

【0004】しかしながら、エポキシ樹脂は、耐熱性、物理的特性等に関しては、十分に満足できるが、硬化時間が長く、成形サイクルに関しては、不十分(長過ぎる)という問題点がある。例えば、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂とジエチレントリアミンとの組み合わせた配合では、硬化時間として80℃において約20分間必要とされている。工業製品として、コンポジットを製造する場合、エポキシ成形サイクルの短縮、すなわち硬化時間の短縮は、非常に重要な課題である。

【0005】特開平第3-281522号には、成形サイクルの短縮及び強化繊維の高充填化を目的として、多官能N-グリシジル型エポキシ樹脂、多価脂肪族アルコールのポリグリシジル誘導体及び特定の多官能カルボン酸無水物系硬化剤を含有するエポキシ複合材用組成物が開示されている。しかしながら、この組成物においても、成形サイクルについては未だ十分とはいえない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、エポキシ樹脂の優れた物理的特性(曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ伸び

率、耐衝撃強度等)及び化学的特性(耐熱性、耐薬品性等)を損なうことなく、硬化速度を短縮できる複合材用エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】本発明者らは、最終複合材の物理的特性及び化学的特性を損なうことなく、硬化時間を短縮できるような配合について、特に種々のエポキシ樹脂と種々の硬化剤の組み合わせについて、鋭意検討した結果、特殊な化合物を硬化剤として使用した場合に、所期の目的を達成する配合が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

(a)分子当り平均1個より多いエポキシ基を有するエポキシ樹脂；

(b)硬化剤として、環式ジアミン、一価フェノール及びホルムアルデヒドとを反応させて得られるマンニヒ変性化合物；及び

(c)繊維状強化材を含有することを特徴とするエポキシ複合材用組成物、並びにこの組成物を成形して得られるエポキシ複合材を提供する。

【0009】本発明において用いられる、エポキシ樹脂としては、1分子当り1個より多いエポキシ基を有する、複合材用として使用可能な公知のエポキシ樹脂が用いられる。ここで用いられる好ましいエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールK、ビスフェノールD、ビスフェノールS、ビスフェノールAD等のビスフェノール類のジグリシジルエーテル；1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサングリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂；トリグリシジル-4-アミノ-m-クレゾール、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン等のアミノフェノール型エポキシ樹脂；フェノールグリシジルエーテル、n-ブチルフェノールグリシジルエーテル、S-ブチルフェノールグリシジルエーテル、ト-ブチルフェノールグリシジルエーテル等のフェノール類のモノグリシジルエーテル；環脂式エポキシ樹脂；それらの混合物等が挙げられる。

【0010】これらのエポキシ樹脂のうち好ましく使用できるのは、ビスフェノールA又はビスフェノールDのジグリシジルエーテル、多価アルコールのグリシジルエーテル、多官能エポキシ樹脂及びフェノール類のモノグリシジルエーテルである。これらのエポキシ樹脂は、単独で使用してもよいし、二種以上の樹脂を混合して用いてもよい。これらのエポキシ樹脂は、常温で、液状、半固型、固型のいずれでもよい。

【0011】本発明において硬化剤として用いられるマンニヒ変性化合物は、環式ジアミン、一価フェノール

及びホルムアルデヒドとを反応させて得られる。本発明において、環式ジアミンとは、少なくとも一個の芳香族環又は脂環を有するジアミン化合物をいう。ここで用いられる芳香族ジアミンとしては、例えば、メタフェニレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が例示される。脂環式ジアミンとしては、シクロヘキサジメチレンジアミン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン等が挙げられる。また、ここで用いられるフェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、チモール、ナフトール等が使用できる。なお、このようなマンニヒ変性化合物は、公知の方法で調製することができる。

【0012】本発明の組成物には、特に他の硬化剤を配合する必要はないが、均合に応じて、その他の公知の硬化剤を併用することもできる。そのような硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、N-アミノエチルピラジン等のアミン系硬化剤；無水フタル酸、無水ヘキサヒドロキソフタル酸、無水トリメット酸、ドデセニル無水コハク酸、無水マレイク酸等の酸無水物；イミダゾール類、フェノールノボラック樹脂等のフェノール系硬化剤等が例示される。

【0013】硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂に対して、0.6～1.4当量、より好ましくは、0.8～1.2当量が好ましい。

【0014】本発明の組成物において配合される繊維状強化材としては、公知の有機高分子繊維又は公知の無機繊維が用いられる。有機高分子繊維としては、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維、アラミド繊維等が挙げられる。また、無機繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、加工鉱物繊維等が例示される。これらは、一種又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0015】上記のような繊維状強化材は、種々の形態で用いることができ、例えば、マット状、織物状、編物状、シート状、テープ状等、必要に応じて好ましい形態が選択される。繊維状強化材の含有量は、最終製品において要求される特性に応じて決定されるが、通常は、樹脂成分と繊維成分との合計量中、5～80重量%、好ましくは、30～80重量%である。

【0016】本発明においては、硬化促進剤を添加しなくても、極めて速い硬化速度が得られることに特徴を有する。配合するエポキシ樹脂の種類、その配合量、配合する硬化剤の種類、その配合量等によって異なるが、本発明の複合材用エポキシ樹脂組成物においては、80℃の硬化温度において、2～10分間、好ましくは、3～5分間の硬化時間を達成することができる。

【0017】なお、本発明においては、必要に応じて、公知の硬化促進剤を少量配合することもできる。そのような硬化剤としては、例えば、イミダゾール、ルイス

酸、フェノール化合物、硫黄化合物、有機ホスフィン化合物、第三アミン及びその塩等が使用できる。

【0018】本発明の組成物には、必要に応じて、反応性希釈剤、離型剤、顔料、染料、充填剤、柔軟剤、改質剤、界面活性剤、流れ調整剤、難燃剤及びそれらの混合物を適量添加することができる。

【0019】上記の配合からなる本発明のエポキシ複合材用組成物は、コンボジットのマトリックスとして有用であり、公知の成形方法、例えば、RTM法、RIM法、BMC法、SMC法、プリプレグ法、フィラメントワインディング法、フルトルージョン法、ハンドレイアップ法、スプレィアップ等によって成形される。なお、本発明の複合材用組成物は、RTM法によって特に有効に成形される。これらの成形工程において、硬化温度は、例えば、50～200℃、通常は、80～100℃である。

【0020】このようにして得られる本発明のエポキシ複合材は、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ伸び率等の物理的特性及び耐熱性、耐薬品性等の化学的特性が良好であり、コンボジットとして有効に用いられる。従って、本発明のエポキシ複合材は、例えば、飛行機、自動車等の輸送機器用部品、家庭電気製品の一部、建設用資材、建設用機械の部品、スポーツ・レジャー用品の材料、医療機器の部品として好適に利用される。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて具体的に説明する。

【0022】実施例 1 (ベース樹脂)

ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(エポキシ当量：176～183)300gに、メタキシレンジアミンと、フェノールと、ホルムアルデヒドとを反応させて得られたマンニヒ変性化合物9.6gを、50℃の加熱条件下、約1分間攪拌混合して、樹脂混合物を得た。得られた樹脂混合物を、80℃で硬化させたところ、硬化時間は、約3分という極めて短い時間であった。なお、この硬化によって、200mm四方、厚さ4mmのエポキシ樹脂硬化板を作成したところ、ボイドのない良好な成形物が得られた。この成形物を、オープン中、100℃で1時間加熱し、後硬化を行なった。

【0023】上記のようにして得られた板から10mm×120mm×4mmの試験片を複数枚作成した。得られた試験片について、JIS K-6911に従って、曲げ強度、曲げ弾性率及び曲げ伸び率を測定した。測定は、強度試験機インストロン4505(インストロン社製)を用いて行なった。得られた結果を表1に示す。

【0024】比較例 1 (ベース樹脂)

ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(エポキシ当量：176～183)300gに、硬化剤としてジエチレントリアミン36gを配合した以外は、実施例1と同様にして、樹脂混合物を得、80℃で硬化させたとこ

ろ、硬化時間は約17分であった。また、実施例1と同様にして試験片を複数枚作成し、実施例1と同様にして物性を測定した。得られた結果を表1示す。

【0025】実施例 2（複合材）

ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（エポキシ当量：176～183）1000gに、メタキシレンジアミンと、フェノールと、ホルムアルデヒドとを反応させて得られたマンニヒ変性化合物320gを、50℃の加熱条件下、約1分間攪拌混合して、樹脂混合物を得た。得られた樹脂混合物を、RTM法によって、500mm四方、厚さ3mmのエポキシ樹脂複合材を作成した。硬化条件として、金型温度80℃、硬化時間3分、繊維含*

表1

特 性	実施例1	比較例1	実施例2
硬化時間（分）	3	17	3
曲げ強度（kgf/mm ² ）	15.3	11.9	26.5
曲げ弾性率（kgf/mm ² ）	384.4	275.5	962.9
曲げ伸び率（％）	6.2	7.1	3.3

【0028】表1に示した結果から明らかなように、実施例1のように本発明の組成物は、80℃において約3分間という、従来品の約17分（比較例1）に比較して、約1/6という、極めて短時間で硬化できることが確認された。しかも、そのような短時間で得られた硬化物は、実施例1（ベース樹脂）及び実施例2（複合材）の結果に示されるように、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ伸び率等の物理的特性において、従来品と同等以上の性能が得られることも確認された。

20※【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のエポキシ複合材用樹脂組成物は、その硬化物がエポキシ樹脂本来の良好な性状を損なうことなく、従来の組成物に比較して極めて速く硬化することができるという利点がある。従って、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いれば、RTM法等を用いたエポキシ複合材の製造工程において、著しく生産性を向上させることができる。

*含有率30重量％とした。なお、強化繊維としては、UNIFIL0750-450（VETROTEX社製）を2層にし、厚さ約3mmとしたものを用いた。得られた複合材を、オープン中、100℃で1時間加熱し、後硬化を行なった。

【0026】上記のようにして得られた複合材から、100mm×15mm×3mmの試験片を複数枚作成し、JIS K-7055に従って、曲げ強度、曲げ弾性率及び曲げ伸び率を測定した。測定は、強度試験機インストロン4505（インストロン社製）を用いて行なった。得られた結果を表1に示す。

【0027】

【表1】